

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-053836

(43)Date of publication of application : 28.03.1984

(51)Int.Cl. G03C 1/68  
G03C 1/52  
G03C 1/71  
G03F 7/10

(21)Application number : 57-164435

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1982

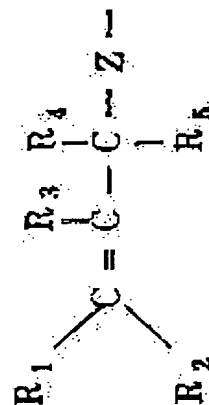
(72)Inventor : TOYAMA TADAO  
KOBAYASHI KESANAO  
KOIKE MITSURU  
TAMOTO KOUJI

## (54) PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability of sensitivity during plate making, by using a combination of a photopolymerizable compsn. contg. a specified photosensitive polymer and a diazo resin.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compsn. layer formed on at least one side of a support consists of (A) a polymer having in the side chains unsatd. groups, each represented by the general formula, and a carboxyl group, (B) a monomer or oligomer having at least two polymerizable ethylenically unsatd. double bonds on the basis of monomer, (C) a photopolymn. initiator, and (D) a diazo resin, such as 2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl-benzenesulfonate produced by condensation of 4-diazo-diphenylamine and formaldehyde. As (B), pentaerythritol tetraacrylate, etc. are used, and as (A), allyl methacrylate/methacrylic acid copolymer in 85/15 molar ratio, etc. are used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53836

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 1/68

1/52

1/71

G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7267—2H

7267—2H

7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 感光性平版印刷版

① 特 願 昭57—164435

② 出 願 昭57(1982)9月21日

⑦ 発 明 者 登山忠夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番

地富士写真フィルム株式会社内

⑦ 発 明 者 小林袈裟直

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番

⑦ 発 明 者 小池充

地富士写真フィルム株式会社内

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番

地富士写真フィルム株式会社内

⑦ 発 明 者 田本公麿

南足柄市中沼210番地富士写真

フィルム株式会社内

① 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

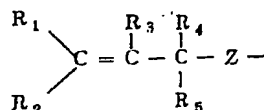
明 細 書

1. 発明の名称 感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の少なくとも一方の表面に光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



〔式中  $R_1 \sim R_5$  は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、Z は酸素、硫黄、N または NR (R はアルキル基) から選ばれる〕で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

(14) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

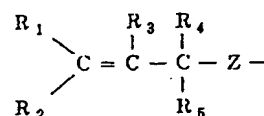
(C) 光重合開始剤、および

(D) ジアゾ樹脂

からなることを特徴とする感光性平版印刷版。

(2) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して、光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて、該光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



〔式中  $R_1 \sim R_5$  は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリー

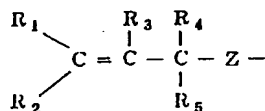
ルスルホニルから選ばれた基であり、Zは  
酸基、硫黄、NHまたはNR（Rはアルキ  
ル基）から選ばれる〕で表わされる基およ  
びカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、  
(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不  
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴ  
マー、および

(C) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性平版印刷版。

(3) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹  
脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接し  
て光重合性組成物の層を設けた感光性平版印  
刷版に於いて、該光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



〔式中R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は水素、ハロゲン、カルボ  
キシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、  
アミノおよびそれぞれ置換基を有していて

もよいアルキル、アリール、アルコキシ、  
アリーロキシ、アルキルアミノ、アリール  
アミノ、アルキルスルホニルおよびアリー  
ルスルホニルから選ばれた基であり、Zは  
酸基、硫黄、NHまたはNR（Rはアルキ  
ル基）から選ばれる〕で表わされる基およ  
びカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、  
(D) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不  
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴ  
マー、

(C) 光重合開始剤、および

(D) ジアゾ樹脂

からなることを特徴とする感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性平版印刷版に関するものであり、  
特に製版時の感度の安定性を改良した新規な光重  
合性感光性組成物を用いた感光性平版印刷版に關  
するものである。

光重合性組成物を感光性平版印刷版の感光性画  
像形成層として用いる試みは多く、特公昭46-

327/4号公報に開示されているようなバイン  
ダーとしてのポリマー、モノマー及び光重合開始  
剤から成る基本組成、特公昭49-3404/号  
公報に開示されているようなバインダーとしての  
ポリマーに不飽和二重結合を導入し、硬化効率を  
改善した組成、特公昭48-38403号、特公  
昭53-27605号及び英国特許第13884  
92号明細書等に開示されているような新規な光  
重合開始剤を用いた組成等が知られており、一部  
で実用に供されているが、いづれの感光性組成物  
も、画像露光時の感光性平版印刷版表面温度によ  
り、感度が大きく左右される（以下この現象を温  
度依存性と呼ぶ）という欠点のあることが判つた。  
すなわち、通常の製版条件に於ける感度の変動は  
2～8倍におよぶことがあつた。

このことは、例えば感光性平版印刷版の最適露  
光量は、版面温度45℃のとき10秒必要だと  
すると、10℃では、20～80秒必要であり、  
10秒露光では充分な画像を得ることはできると  
になる。しかるに、冬期早朝作業では、10℃

の条件はあり得るし、連続作業で且つ光源から版  
面までの距離が近い機种では、45℃以上に達  
することもありうる。

このような条件のもとでは同一の露光量では到底、  
安定した画像を得ることは不可能であることが  
理解できる。

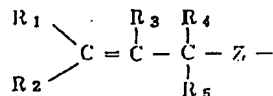
更に光重合組成物には露光停止後も残存する活  
性種による後重合がみられ、露光から現像までの  
時間が長いほど感度が上がる（以後この現象を潜  
像増感と呼ぶ）という欠点もあることが判つた。

上掲特許明細書に開示されている光重合性組成  
物に於いても、例外ではなく、潜像増感は2～8  
倍にも及ぶことがあつた。

このことは製版現場においていわゆる「焼だめ」  
が出来ないということであり感光性平版印刷版と  
して重大な欠陥となつていた。

発明者らは先に

(A) 少なくとも一般式



- [式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR(Rはアルキル基)から選ばれる]で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、
- (B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、および

(C) 光重合開始剤

から成る光重合組成物を用いることによつて感度依存性と潜像増感を低減できることを見出したが、発明者らは、更に製版時の感度の安定性を改良すべく鋭意研究した結果、上記光重合組成物とジアゾ樹脂を組み合わせることでより一層安定性が向上されることを見出

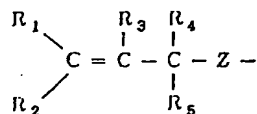
飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

(C) 光重合開始剤、および

(D) ジアゾ樹脂

- からなることを特徴とする感光性平版印刷版、
- (2) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



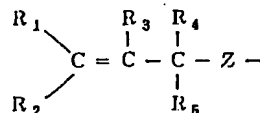
[式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノやそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、~~環状アルキル~~アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、

した。

即ち本発明は

支持体の少なくとも一方の表面に光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



[式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NHまたはNR(Rはアルキル基)から選ばれる]で表わされる基およびカルボキシル基を側鎖に有するポリマー、

(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不

飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

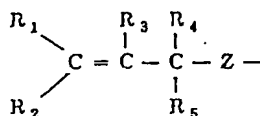
(B) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、

(C) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性平版印刷版、または

- (3) 支持体の少なくとも一方の表面にジアゾ樹脂の層を設け、更に該ジアゾ樹脂層に隣接して光重合性組成物の層を設けた感光性平版印刷版に於いて、該光重合性組成物が

(A) 少なくとも一般式



[式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、

- アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、NまたはNR（Rはアルキル基）から選ばれる〕で表わされる基およびカルボキシル基を調剤に有するポリマー、
- (D) 少なくとも2つの重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたはオリゴマー、
- (C) 光重合開始剤、および
- (D) ジアゾ樹脂

からなることを特徴とする感光性平版印刷版である。

光重合組成物にジアゾ樹脂を含み合わせた組成物は既に公知である。例えば特開昭55-120028号公報にはフリーラジカル重合性の不飽和化合物を含む光重合性組成物に有機溶媒可溶ジアゾ樹脂を均質に含む感光性組成物と、この光反

しかみあたらない。

更に米国特許第3,905,815号明細書には、親水性表面を有する支持体の上にジアゾ樹脂の下塗り層を設けその上に光重合層を設けた感光性平版印刷版が示されているが、その層構成により、温度依存性及び露光増感が改良されるとの記載は全くない。

それに対し、本発明は前述の如きポリマー(A)を含む特殊な光重合組成物にジアゾ樹脂を添加或いは下塗りをするにより温度依存性及び露光増感を低減できることを見出したものであり、既に公知の組成物とは、その組成も効果も全く異なる。

本発明ではジアゾ樹脂は、特許請求範囲の(1)のように光重合組成(A)~(C)に混合しても、また請求範囲(2)のように下塗りとして用いても、更に請求範囲(3)の如く双方に用いても、温度依存性の低減に有効であるが、該光重合組成物に混合するのが効果が大きく最も好ましい。

ジアゾ樹脂は光重合組成に添加される場合は、有機溶媒可溶性のものが選ばれ、下塗りとして用

意性組成物塗膜の下のアルミニウム表面に水溶性ジアゾ樹脂の被覆層（以後下塗り層と呼ぶ）を有することに関する記載があり、更にポリアクリルイソフタレートのようなそれ自体で架橋し得るプレポリマーをバインダーとして用いることが記載されている。

しかしながら該公報は、他に水溶性有機溶媒可溶性重合体を含む真水で現像可能な光反応性印刷版用組成物に関するものでありジアゾ樹脂の役割については画像形成に関する他には何ら記載がない。更にポリアクリルイソフタレートの如きプレポリマーは露光後の加熱により重合しうるバインダーとして添加されており本発明で用いられるポリマー(A)とは本質的に異なるものである。

また米国特許第4,316,949号明細書には、エチレン性不飽和オリゴマーを含む光重合組成物に有機溶媒可溶性のジアゾニウム樹脂を含有し、更に下塗り層に水溶性ジアゾニウム樹脂を用いることが記載されているが、ここではジアゾニウム樹脂の役割として現像性の改善に関する記載

いられる場合は水溶性または有機溶媒可溶性の両者から選ばれる。

本発明で用いられるジアゾ樹脂は、従来よりネガ型の感光性平版印刷版に用いられてきたものであり、4-ジアゾ-ジフェニルアミン、1-ジアゾ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N,N-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-2-エトキシ-4-N,N-ジメチルアミノベンゼン、p-ジアゾ-ジメチルアニリン、1-ジアゾ-2,5-ジブトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2,5-ジエトキシ-4-

モルフォリノベンゼン、ノージャゾー2, 5-ジメトキシ-4-モルフォリノベンゼン、ノージャゾー2, 5-ジエトキシ-4-モルフォリノベンゼン、ノージャゾー2, 5-ジエトキシ-4-4-トリルメルカプトベンゼン、ノージャゾー3-エトキシ-4-N-メチル-N-ベンジルアミノベンゼン、ノージャゾー3-クロロ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼン、ノージャゾー3-メチル-4-ピロリジノベンゼン、ノージャゾー2-クロロ-4-N, N-ジメチルアミノ-5-メトキシベンゼン、ノージャゾー3-メトキシ-4-ピロリジノベンゼン、3-メトキシ-4-シアゾジフエニルアミン、3-エトキシ-4-シアゾジフエニルアミン、3-(n-プロポキシ)-4-シアゾジフエニルアミン、3-(イソプロポキシ)-4-シアゾジフエニルアミンのようなシアゾモノマーと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、またはベンズアルデヒドのような縮合剤をモル比で各々1:1~1:0.5、

これらのシアゾ樹脂を光重合性組成(A)~(C)に均一に混合する場合の好ましい添加量は該光重合性組成物の総量を基準にして1~30重量%であり、より好ましくは5~20重量%である。

一方下塗りとして用いる場合の好ましい塗布量は0.01~1g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.1~0.5g/m<sup>2</sup>である。

本発明に使用される支持体は、寸法的に安定な板状物である。かかる寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、それらは本発明に好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、

好ましくは1:0.8~1:0.6を通常の方法で縮合して得られた縮合物と陰イオンとの反応生成物である。陰イオンとして塩素イオンやテトラクロロ亜鉛酸を選ぶことにより水溶性のシアゾ樹脂が得られ、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビフェニルジスルホン酸、5-ニトロオルト-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ノナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸などを選ぶことにより有機溶剤可溶性となるが、これらの中で特に好ましいものは、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸である。

ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸法的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2, 714, 066号明細書に記載されている如く、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、特公昭47-5125号公報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金

珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、硝酸、クロム酸、硫酸、硝酸等の無機酸、若しくは、酢酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3, 658, 662号明細書に記載されているようなシリケート電解も有効である。

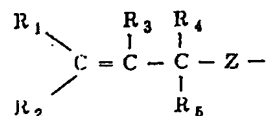
更には特公昭46-27481号公報、特開昭52-58602号公報、特開昭52-30503号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

更には、特開昭56-28893号公報に開示されているような、ブラシグレイン、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行つたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性

とするために施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐため、更には、感光層との密着性の向上等のために施されるものである。

本発明で使用する(A)のポリマーは、ポリマー自身が不飽和基を含み、且つ不飽和基が一般式

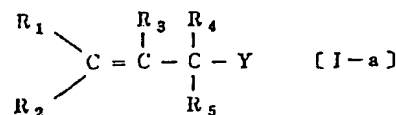


〔式中 $R_1 \sim R_5$ は水素、ハロゲン、カルボキシル、スルホ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノおよびそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選ばれた基であり、Zは酸基、硫酸、NHまたはNR(Rはアルキル基)から選ばれる〕で表わされるところに特徴がある。

所で、不飽和基を含むバインダーを用いた組成物は公知であり、特公昭49-34041号公報

して導入する方法。

(B法)：前記一般式〔I〕で示される不飽和基とさらに該不飽和基よりも付加重合反応性に富んだエチレン性不飽和基とを有するモノマーを不飽和カルボン酸と共重合させて、ポリマー(A)を得る方法。



〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式〔I〕の場合と同様であり、YはOH、-SH、-NH<sub>2</sub>、-NHR(Rはアルキル基)またはハロゲン原子を示す。〕

上記一般式〔I-a〕における $R_1 \sim R_5$ のアルキル基は、直鎖、分枝または環状であつてもよく、炭素数1~7のものが好ましく、これらのアルキル基には更に炭素数1~2のアルコキシ基、炭素数1~3のアルコキシカルボニル基、フェニル基、ヒドロキシ基などの置換基を有していてもよく、 $R_1 \sim R_5$ のアリール基としてはフェニル基、フリル基が好ましく、これにはハロゲン基

等の開示されているが、温度依存性と潜像増感の改善された組成物は知られていない。

更に本発明で用いられるポリマー(A)は、米国特許第3, 376, 138号、第3, 556, 792号、第3, 556, 793号各明細書により公知であるが、開示されているポリマーは、ポリマーそのものが光架橋性レジストとして使われており、本発明の光重合性組成物のバインダーとしての使用方法とは明白な相違がある。

上記ポリマー(A)の合成方法には、大別して次の2つの方法がある。

(A法)：カルボン酸、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物を側鎖として有する幹ポリマーに対して、後記一般式〔I-a〕で示される化合物を高分子反応させて、 $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_2 \end{array} = \begin{array}{c} R_3 \\ | \\ C \\ | \\ R_5 \end{array} - \begin{array}{c} R_4 \\ | \\ C \\ | \\ R_5 \end{array}$  (式中、 $R_1 \sim R_5$ は一般式〔I〕の場合と同様)で示される不飽和基を

$-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-CONH-$ または $-CONR-$ の各連結基を介

(例えばクロロ、ブロモなど)、ヒドロキシ基、炭素数1〜7のアルキル基、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニルなど)、炭素数1〜7個のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基などの置換基を有していてもよい。R<sub>1</sub>〜R<sub>5</sub>のアルコキシ基としては炭素数1〜7のものが好ましく、アリールオキシ基としてはフェニルオキシ基が好ましく、これには炭素数1〜7のアルキルもしくはアルコキシ基などの置換基を有していてもよい。R<sub>1</sub>〜R<sub>5</sub>のアルキルアミノ基としては、炭素数1〜5のものが好ましく、アリールアミノ基としてはフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基が好ましい。R<sub>1</sub>〜R<sub>5</sub>のアルキルスルホニル基としては炭素数1〜5のものが好ましく、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基などが好ましく、これには炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5のアルコキシ基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

上記A法をさらに詳しく示すと、幹ポリマーと

ル酸とメタクリル酸ベンジルの共重合体を例にとつて以下に示す。

攪拌棒および攪拌羽根、還流冷却器および温度計を備えつけた300mlの三口フラスコ中にポリ(メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル=27/73モル比)19.8g、反応溶媒として酢酸エチレングリコールモノメチルエーテルを40.2g不飽和基を含有する試薬としてアリル臭素化物6.0g、触媒としてトリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド10.4gおよび重合禁止剤としてパラメトキシフェノール0.01gを加え混合溶解し、窒素雰囲気下70℃にて13時間加熱攪拌を行つた。冷却後メチルエチルケトンを加え遊離する四級塩を除去する。さらにメタノールを加えて希釈し希塩酸中に注いで沈殿させる。水洗した後吸引濾過をし、真空乾燥させると得られるポリマーの収量は13.6gであつた。アリル基は幹ポリマーのカルボン酸に対して35%導入された。 $[\eta]_{30}^{\text{MEK}} = 0.161$ 。

無水マレイン酸の共重合体に該不飽和基を導入

してはアクリル酸又はメタアクリル酸の共重合体および当該共重合体を高分子反応により酸ハロゲン化物とした共重合体があげられる。又、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物等の共重合体があげられる。共重合するモノマーとしては、スチレンまたはそのアルキル置換誘導体、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アリールエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、または脂肪族ビニルエステルがあげられる。好ましくはアクリル酸またはメタアクリル酸とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジルとの共重合体があげられる。これらの共重合体に不飽和基を導入するには一般式〔I-a〕で示される不飽和アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化物を所定反応条件下、反応溶媒中に前述の共重合体と混合溶解し、反応触媒および重合禁止剤とを加え加熱することによつて得られる。具体的にはメタクリ

する合成例は米国特許第2,047,398号明細書に記載された方法で行なうことができ、これにより無水マレイン酸部が開環した不飽和エステル、アミド、チオエステル等が導入される。なお、無水マレイン酸共重合体への不飽和基の導入方法としては、特開昭48-82902号公報に記載の類似例があげられるが、この方法による不飽和基はマレイン酸イミドの窒素原子に結合しており、明白に前述のポリマーとは異なつた化合物であり、本発明に使用されるポリマー(A)とは区別される。

一方、B法をさらに詳しく示すと、該不飽和基を有する少なくとも2つ以上の炭素-炭素二重結合を含むモノマーは、既知合成法により該不飽和基を有するアルコール、アミン、チオールと不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはアクリル酸との縮合反応により合成される。この少なくとも2つ以上の不飽和基を含むモノマーを不飽和カルボン酸、好ましくはアクリル酸またはメタクリル酸と共重合させることにより該不飽和基を有する共重合体を得る。共重合するモノマーは、



不飽和カルボン酸に付け加えてさらに他のモノマーが共重合されてもよく、例えばアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリル等があげられる。

以下、メタクリル酸アリルとメタクリル酸との共重合例を示す。類似の合成法としては米国特許第2, 047, 398号明細書に記載の方法があげられる。

攪拌棒および攪拌羽根、<sup>昇</sup>流冷却器、滴下漏斗および温度計を設置した3 lの4つ口フラスコに反応溶媒として1, 2-ジクロロエタン1. 68 lを入れ窒素置換しながら70 °Cに加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100. 88, メタクリル酸7. 68および重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)1. 688を0. 44 lの1, 2-ジクロロエタンに溶解して入れておき、2時間かけてこの混合溶液をフラスコ中に攪拌しながら滴下した。

滴下終了後さらに反応温度70 °Cで5時間攪

拌し反応を完結した。加熱終了後重合禁止剤としてパラメトキシフェノール0. 04 gを加え反応溶液を300 mlまで濃縮し、この濃縮液を4 lのヘキサンに加えて沈澱させ真空乾燥後61 g(収率56%)の共重合ポリマーを得た。このとき粘度は30 °C MEK溶液で $[\eta] = 0. 068$ であつた。

前記一般式[ I-a ]で示される代表的な化合物は、アリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、クロチルアルコール、3-クロル-2-プロペン-1-オール、3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-(ヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3, 4-ジヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4-ジヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3, 4, 5-トリヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-フエニル-3-(2, 4, 6-トリメチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-[ジ(2, 4, 6-トリメチルフエニル)]-2-プロペン-1-オール、3-フエニル-3-(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-ジフエニル-2-プロペン-1-オール、3-(2-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4-ジクロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ブロムフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-クロル-3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-(4-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、2-メ

ール、3-(3, 4-ジヒドロキシ-5-メトキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ヒドロキシ-4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-エトキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-メトキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3, 4-ジメトキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-プロポキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4, 6-トリメトキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-メトキシ-4-ベンジルオキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-(3'-メトキシフエニル)-4-ベンジルオキシフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-フエノキシ-3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-(3, 4, 5-トリメトキシフエニル)-2-プロペン-1-

オール、3-(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-フエニル-3-(2, 4, 6-トリメチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-[ジ(2, 4, 6-トリメチルフエニル)]-2-プロペン-1-オール、3-フエニル-3-(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3, 3-ジフエニル-2-プロペン-1-オール、3-(2-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(4-クロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2, 4-ジクロルフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ブロムフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-クロル-3-フエニル-2-プロペン-1-オール、3-(4-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(2-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、3-(3-ニトロフエニル)-2-プロペン-1-オール、2-メ

チル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、  
2-メチル-3-(4-クロルフエニル)-2-  
プロペン-1-オール、2-メチル-3-(4-  
ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、  
2-メチル-3-(4-アミノフェニル)-2-  
プロペン-1-オール、2-メチル-3・3-ジ  
フェニル-2-プロペン-1-オール、2-エチ  
ル-1・3-ジフェニル-2-プロペン-1-オ  
ール、2-エトキシメチレン-3-フェニル-2  
-プロペン-1-オール、2-フェノキシ-3-  
フェニル-2-プロペン-1-オール、2-メチ  
ル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペ  
ン-1-オール、2・3-ジフェニル-2-プロ  
ペン-1-オール、1・2・3-トリフェニル-  
2-プロペン-1-オール、2・3・3-トリフ  
エニル-2-プロペン-1-オール、2-エトキ  
シ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、  
1・3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、  
1-(4-メチルフエニル)-3-フェニル-2  
-プロペン-1-オール、1-フェニル-3-

ル)-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、  
1-フェニル-2-プロペン-1-オール、1・  
2-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1  
-フェニル-2-メチル-2-プロペン-1-オ  
ール、1-シクロヘキシル-2-プロペン-1-  
オール、1-フェノキシ-2-プロペン-1-オ  
ール、2-ベンジル-2-プロペン-1-オール、  
1・1-ジ(4-クロルフエニル)-2-プロペ  
ン-1-オール、1-カルボキシ-2-プロペ  
ン-1-オール、1-カルボキシアミド-2-プロ  
ペン-1-オール、1-シアノ-2-プロペン-  
1-オール、1-スルホ-2-プロペン-1-オ  
ール、2-エトキシ-2-プロペン-1-オール、  
2-アミノ-2-プロペン-1-オール、3-  
(3-アミノ-4-メトキシフェニルスルホニル)  
-2-プロペン-1-オール、3-(4-メチル  
フェニルスルホニル)-2-プロペン-1-オ  
ール、3-ベンジルスルホニル-2-プロペ  
ン-1-オール、3-アニリノスルホニル-2-

(4-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オ  
ール、1-フェニル-3-(4-メトキシフェニ  
ル)-2-プロペン-1-オール、1-(4-メ  
トキシフェニル)-3-フェニル-2-プロペン  
-1-オール、1・3-ジ(4-クロルフエニル)  
-2-プロペン-1-オール、1-(4-ブロム  
フェニル)-3-フェニル-2-プロペン-1-  
オール、1-フェニル-3-(4-ニトロフェニ  
ル)-2-プロペン-1-オール、1・3-ジ  
(2-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オ  
ール、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3  
-フェニル-2-プロペン-1-オール、1-フ  
エニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-  
2-プロペン-1-オール、1・1-ジ(4-ジ  
メチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-ブ  
ロペン-1-オール、1・1・3-トリフェニル  
-2-プロペン-1-オール、1・1・3・3-  
テトラフェニル-2-プロペン-1-オール、1  
-(4-メチルフエニル)-3-フェニル-2-  
プロペン-1-オール、1-(ドデシルスルホニ

プロペン-1-オール、3-(4-メトキシアニ  
リノスルホニル)-2-プロペン-1-オール、  
3-アニリノ-2-プロペン-1-オール、3-  
ナフチルアミノ-2-プロペン-1-オール、3-  
フェノキシ-2-プロペン-1-オール、3-  
(2-メチルフエニル)-2-プロペン-1-オ  
ール、3-(3-メチルフエノキシ)-2-プロ  
ペン-1-オール、3-(2・4-ジメチルフエ  
ニル)-2-プロペン-1-オール、1-メチル  
-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、  
3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、3  
-ブロム-3-カルボキシ-2-プロペン-1-  
オール、1-カルボキシ-3-クロル-3-メチ  
ル-2-プロペン-1-オール、1-カルボキシ  
-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-  
(2-カルベトキシイソプロピル)-3-メチル  
-2-プロペン-1-オール、1-(1-カルベ  
トキシプロピル)-2-プロペン-1-オール、  
1-(1-カルベトキシエチル)-3-メチル-  
2-プロペン-1-オール、1-カルベトキシ-

3-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-カルベトキシメチレン-3-メチル-2-プロペン-1-オール、1-アミド-2・3-ジメチル-2-プロペン-1-オール、1-シアノ-3-メチル-2-プロペン-1-オール、3-スルホ-2-プロペン-1-オール、3-ブトキシ-2-プロペン-1-オール、1-シクロヘキシル-3-(2-ヒドロキシシクロヘキシル)-2-プロペン-1-オール、3-シクロペンチル-2-プロペン-1-オール、3-フリル-2-プロペン-1-オール、3-クロル-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-ブロム-2-プロペン-1-オール、1-カルボイソブトキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-クロルシンナミルアルコール)、2-ブロム-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-ブロムシンナミルアルコール)、

ロアリルアルコール)、2-ブロム-3・3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3・3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-フルオロ-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2・3-ジブロム-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、2・3-ジヨード-3-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、2・3-ジブロム-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オールが挙げられる。また上記具体例において、1位のアルコールをチオアルコールやアミン、ハロゲンで置き換えた化合物も勿論使用できる。

ポリマー(A)中の不飽和基含有量及びカルボン酸含有量の好ましい範囲は、それぞれ、10〜90モル%、5〜60モル%、より好ましい範囲は、20〜70モル%、10〜40モル%である。

一方、本発明の光重合性組成物における成分(B)の不飽和モノマーは、少なくとも1つの付加重合性不飽和基を有する化合物が有用であるが、特に望ましいものは、エチレングリコールジ(メ

ル)、2-ブロム-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-フルオロ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-フルオロシンナミルアルコール)、2-フルオロ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペン-1-オール、2-ニトロ-3-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-ニトロ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-ニトロシンナミルアルコール)、2-シアノ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール(2-シアノシンナミルアルコール)、2-クロル-2-プロペン-1-オール(2-クロルアリルアルコール)、2-ブロム-2-プロペン-1-オール(2-ブロムアリルアルコール)、2-カルボキシ-2-プロペン-1-オール(2-カルボキシアリルアルコール)、2-カルベトキシ-2-プロペン-1-オール(2-カルベトキシアリルアルコール)、2-スルホ-2-プロペン-1-オール(2-スルホン酸アリルアルコール)、2-ニトロ-2-プロペン-1-オール(2-ニト

タ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールのトリ、テトラもしくはヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシジ(メタ)アクリレート、特公昭52-7361号公報に開示されているようなオリゴアクリレート、特公昭48-41708号公報に開示されているようなアクリルウレタン樹脂またはアクリルウレタンのオリゴマー等である。

これらのモノマーまたはオリゴマーとポリマー(A)組成比は重量で1:9〜7:3の範囲が好ましく、更に好ましい範囲は1:3〜1:1である。

成分(C)の光重合開始剤は、米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビニールポリケタルドニル化合物、米国特許第2,367,661号及び第2,367,670号明細

書に開示されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号及び第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、米国特許第3, 870, 524号明細書に開示されているベンゾチアゾール系化合物、米国特許第4, 239, 850号明細書に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル- $\delta$ -トリアジン系化合物及び米国特許第3, 751, 259号明細書に開示されているアクリジン及びフェナジン化合物、米国特許第4, 212, 970号明細書に開示されているオキサジアゾール化合物等が含まれ、その使用量は光重合性組成物の総重量を基準にして、約0.5重量%〜約15重量%、より好ましくは

2〜10重量%の範囲である。

以上の他に更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用であり、また場合によつては感光層の着色を目的として染料もしくは顔料や焼出剤としてpH指示薬等を添加することもできる。

上述の如き光重合性組成物は、例えば、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、エチレンジクロライドなどの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に設けられ、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>〜約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、より好ましくは0.5〜5g/m<sup>2</sup>である。

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素の影響による重合禁止作用を防止するため、例えばポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けることが好ましい。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3, 458, 311号、特公昭55-49729号に詳しく記載されている。

本発明の感光性平版印刷版を用いて平版印刷版を作成するには、先づ感光性平版印刷版を金属ハライドランプ、高圧水銀灯などのような紫外線に富んだ光源を用いて画像露光し、現像液で処理して感光層の未露光部を除去し、最後にガム液を塗布することにより平版印刷版とされる。上記現像液として好ましいものは、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むアルカリ水溶液であり、例えば米国特許第3, 475, 171号および同3, 615, 480号に記載されているものを挙げることができる。更に、特開昭50-

26601号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も本発明の感光性印刷版の現像液として優れている。

以下、実施例に基づいて更に詳細に説明する。なお $\phi$ は重量%を示すものとする。

#### 実施例 1

特開昭56-28893号公報に開示された方法により基板を得た。即ち、厚さ0.30のアルミニウム板をナイロンブラシと400メツシユのバミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70°Cで60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%HNO<sub>3</sub>で中和洗浄、水洗した。これをV<sub>A</sub>=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm<sup>2</sup>の電気量で電解粗面化処理を行つた。その表面粗さを測定したところ、0.6 $\mu$ (R<sub>a</sub>表示)であつた。ひきつづいて30%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に浸漬し55°Cで2分間

デスマットした後、20%  $H_2SO_4$  水溶液中、電流密度  $2 A/dm^2$  において厚さが  $2.79/m^2$  になるように2分間陽極酸化処理した。その後  $70^\circ C$  のケイ酸ソーダ2.5%水溶液に1分間浸漬後水洗乾燥した。

次に感光液(1)を調製した。

感光液(1)

ペンタエリスリトールテトラ	
アクリレート	200g
ポリ(アリルメタクリレート/ メタクリル酸)共重合モル比	
85/15のコポリマー	300g
2-トリクロロメチル-5-	
(p-n-ブトキシステリル)	
-1, 3, 4-オキサジアゾール	24g
4-ジアゾジフェニルアミンと	
ホルムアルデヒドの縮合物の	
2-メトキシ-4-ヒドロキシ-	
5-ベンゾイルベンゼン	
スルホン酸塩	70g

エノール0.04gを加え、反応溶液を500mlまで濃縮し、この濃縮液を4mlのヘキサンに加えて沈殿させ、真空乾燥後61g(収率56%)の共重合ポリマーを得た。このとき粘度は  $30^\circ C$  MEK溶液で  $\eta = 0.068$  であった。

感光液(1)を通過後、先の基板の上に回転塗布材を用いて乾燥後の重量にして  $2.59/m^2$  となるように塗布した。乾燥は  $100^\circ C$  で2分間行つた。

次にポリビニルアルコール(粘度は4%水溶液( $20^\circ C$ )、ヘブラー法で  $5.3 \pm 0.5 cps$ 、ケン化度86.5~89.0mol%、重合度100以下)の3%水溶液を上記感光層の表面に乾燥後の重量にして  $1.09/m^2$  となるように塗布した。これにより得られた感光性平版印刷版をサンプルAとした。

比較例として感光液(1)からジアゾ樹脂(4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒド縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩を除いた組成の感光液(2)も調

オイルブルー # 603

(オリエント化学工業(株)) 10g

エチレングリコールモノメチル

エーテル 2000g

メチルアルコール 700g

メチルエチルケトン 1300g

尚、ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)は次の方法で合成した。攪拌棒および攪拌羽根、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を設置した3Lの4つ口フラスコに反応溶媒として1, 2-ジクロロエタン1.68Lを入れ磁攪機換しながら  $70^\circ C$  に加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100.8g、メタクリル酸7.6gおよび重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)1.68gを0.44Lの1, 2-ジクロロエタンに溶解して入れておき、2時間でこの混合溶液をフラスコ中に攪拌しながら滴下した。

滴下終了後さらに反応温度  $70^\circ C$  で5時間攪拌し反応を完結した。加熱終了後パラメトキシフ

製し、同様に塗布乾燥し、更に、ポリビニルアルコールの層を同様に設け、これをサンプルBとした。

これらのサンプルの温度依存性を比較するため、サンプルの上に富士写真フィルム(株)製の富士PSステツプガイド( $\Delta D=0.15$ で不連続に透過率が変化するグレースケール)とUGRA-GRITAGプレートコントロールウエツジ(PCW)とを載せて、米国バーキープリンター(光源 アスコアダルツクス2kW)で露光した。このとき、プリンターの焼杯の温度を  $10^\circ C$  および  $50^\circ C$  に調節して露光しすぐに次に示す現像液に50秒間浸漬後、脱脂綿で表面を軽くこすり未露光部を除去した。

現像液

亜硫酸ナトリウム	5g
ベンジルアルコール	30g
炭酸ナトリウム	5g
イソプロピルナフタレン	
スルホン酸ナトリウム	12g

細水

10009

現像後の版上のステツプガイドの段数を調べたところ、 $10^{\circ}\text{C}$ と $50^{\circ}\text{C}$ における段数の差（つまり感度）は第1表に示した様にサンプルAではほとんどみられなかつた。

更にこれらの印刷版をハイデルベルグ社製印刷機KORを用い市販インキで上質紙に印刷したところ表-1に示した様にサンプルAでは $10^{\circ}\text{C}$ と $50^{\circ}\text{C}$ で印刷物の調子に変化がみられなかつたのに対し、サンプルBでは $10^{\circ}\text{C}$ に比較して $50^{\circ}\text{C}$ の方が全体に太つた調子になつていた。これをUGRA-GR ETAGプレートコントロールウェッジで比較するとそのステツプナンバー6（網点面積45%）で $10^{\circ}\text{C}$ に対し、 $50^{\circ}\text{C}$ の方が2%太つていた。

第1表：温度依存性

サンプル	露光温度 $10^{\circ}\text{C}$ と $50^{\circ}\text{C}$ のステツプガイドの段数の差	露光温度 $10^{\circ}\text{C}$ と $50^{\circ}\text{C}$ のPCWステツプナンバー6の網点面積の変動
A	1 段	1 %以下
B	3 段	2 %

次に潜像増感を比較するために、プリンターの鏡枠の温度を $15^{\circ}\text{C}$ に保つて露光し、直後に現像した場合と、1時間後に現像したときのステツプガイドの段数差とPCWの網点面積の変動を調べた。結果を第2表に示したが、シアゾ樹脂を含む組成Aの方が潜像増感においても低減していた。

第2表：潜像増感

サンプル	露光直後現像と1時間後現像のステツプガイドの段数の差	露光直後現像と1時間後現像のPCWステツプナンバー6の網点面積の変動
A	0	0 %
B	1 段	0.5 ~ 1 %

## 実施例 2

感光液1においてポリ（アリルメタクリレート／メタクリル酸）のかわりに次のポリマーc、d、e、を用い、それぞれ実施例1と同様の方法で感光性平版印刷版サンプルをC、D、Eを得た。

- c ポリ（シンナミルメタクリレート／メタクリル酸）  
（共重合モル比89.5/10.5）
- d ポリ（クロトニルメタクリレート／メタクリル酸）  
（共重合モル比83.3/16.7）
- e ポリ（メタリルメタクリレート／メタクリル酸）  
（共重合モル比83.5/16.5）

これらのサンプルを実施例1の方法に従い温度

低存在と潜像増感を評価したところ次の第3表に示した様な良好な結果を得た。

第3表

サンプル	潜像増感（0～1時間）		
	ステツプガイドの差	網点面積の変動	網点面積の変動
C	1～2 段	1.2 %	0.5 %
D	1～2 段	1.5 %	0.5 %
E	1～2 段	1.2 %	0.5 %

## 実施例 3.

次の組成の下塗り液を準備し、実施例1の基板の表面に乾燥後の塗布量が約  $0.2g/m^2$  となるようにニツブローラーで塗布した。

## 下塗り液

4-ジアゾジフェニルアミンと

ホルムアルデヒド縮合物の

テトラクロロ亜鉛酸塩  $10g$

純水  $1000g$

この下塗り層の上に実施例1の感光液(1)および(2)を同様の方法で塗設し、ポリビニルアルコールの層を設けてそれぞれサンプルF、Gとした。

これらのサンプルの温度依存性と潜像増感を第4表に示したがいずれも、下塗り層のないサンプルBより優れていた。

第4表

サンプル	温度依存性 ( $10^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ )		潜像増感 ( $0 \sim 1$ 時間)	
	ステツプガイドの差	結点面積の変動	ステツプガイドの差	結点面積の変動
F	1段	1%以下	0段	0%
G	1~2段	1.2%	0.5段	0.5%